Über die Wirkungsweise von Vulkanisationsbeschleunigern.

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Julius-Maximilians-
Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl. Chem. Rudolf R U P P R E C H T
geb. 18.3.1924 in Bamberg

Würzburg 1954

Tag der mündl. Prüfung:
26. Juli 1954

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Zusammenfassender Auszug.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Wirkungsweise von Vulkanisationsbeschleunigern, die für die Erzielung von hochwertigen Vulkanisaten von erheblicher technischer Bedeutung sind.

Bei der Wahl unserer Untersuchungsmethode gingen wir von der Annahme aus, dass sich die Beschleunigerwirkung in einem übersichtlichen Modellsystem - das sich ohne Berücksichtigung von Aktivatoren und Hilfsstoffen lediglich aus niedermolekularem Olefin, Schwefel und Vulkanisationsbeschleuniger zusammensetzt -- auch für den komplizierten technischen Vulkanisationsprozess diskutieren lässt.

Die Anwendung geeigneter Olefine, wie 1-Äthylcyclohexen-(1), 4-tert.-Butylcyclohexen-(1) und Inden gestattet uns, die Vulkanisation bzw. Schwefelung des Substrates in Analogie zur üblichen Vulkanisation des Kautschuks unter Normaldruck bei 136-138°C auszuführen. Eine weitere Parallele zur Kautschukvulkanisation ergab sich durch die Verwendung von technisch gebräuchlichen Mercapto - Disulfid - und Zinkmercaptidbeschleunigern. Wir wählten für unsere Untersuchungen einige Vertreter der heterocyclischen Reihe: 2-Mercaptobenzothiazol, Bis-(benzthiazolyl-(2))-disulfid, Zinksalz des 2-Mercaptobenzothiazols und 2-Mercaptothiazolin. Wie aus den nachstehenden Ausführungen hervorgeht, erwies sich ferner eine Reihe weiterer heterocyclischer Substanzen, die bislang noch nicht als Beschleuniger verwendet wurden, für unsere Zwecke ebenfalls als gut geeignet, nämlich: 6-Mercapto-2,4-dimethyl-pyrimidin, Bis-(2,4-dimethylpyrimidyl-(6))-disulfid, Zinksalz des 6-Mercapto-2,4-dimethylpyrimidins, 2-Mercapto-4-methyl-thiazol und Bis-(4-methyl-thiazolyl-(2))-disulfid.

Die Feststellung der Beschleunigereffekte erfolgte durch Gegenüberstellung von beschleunigter und unbeschleunigter Reaktion. Daher interessierte zunächst das Verhalten der Olefine bei Vulkanisationsbedingungen in Abwesenheit der Beschleuniger.

Beim Erhitzen von Olefinen mit Schwefel auf 135-140°C wird im Verlaufe von einigen Stunden der Schwefel an das Olefin gebunden; in dem Reaktionsgemisch liegt dann neben unverändertem Olefin eine Reihe von Polysulfiden vor, vom Typus $R-S_x-R'$, wobei x einen Durchschnittswert von 6-8 erreicht. In Anwesenheit von überschüssigem Olefin nimmt bei weiterem längerem Erhitzen auf 135-140°C der Schwefelgehalt der Polysulfide sukzessive ab, bis schliesslich als Endprodukte Disulfide oder Thioäther resultieren. Die aus der Reaktion zwischen elementarem Schwefel und Olefin primär hervorgegangenen Polysulfide hohen Schwefelgehaltes werden also gleichsam durch überschüssiges Olefin zu niederen Polysulfiden abgebaut. Die sich so ergebenden zwei Reaktionsphasen der Olefinschwefelung - zunächst Bildung der Polysulfide aus Schwefel und Olefin, dann Abbau der Polysulfide durch Olefinaufnahme - veranlassten uns, den Einfluss der Vulkanisationsbeschleuniger auf jeder dieser beiden Reaktionsphasen gesondert zu untersuchen. Insbesondere konnten wir annehmen, dass der in der zweiten Reaktionsphase relativ langsam verlaufende Polysulfidabbau von den Vulkanisationsbeschleunigern wesentlich beeinflusst werden würde.

Zur Prüfung einer derartigen Beschleunigerwirkung bereiteten wir uns geschwefeltes Äthylcyclohexen von der durchschnittlichen Zusammensetzung R_2S_6; nach Zugabe von weiterem Äthylcyclohexen wurde das Reaktionsgemisch geteilt, die eine Hälfte für sich allein als Vergleichsversuch, die andere unter Zusatz von Beschleunigern bei 137°C reagieren lassen. Nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden konnten wir aber feststellen, dass sowohl die mit Beschleunigern behandelten Polysulfide als auch die Polysulfide des Vergleichsversuches dieselbe Zusammensetzung R_2S_x (x=4) aufwiesen. Versuche bei anderen Reaktionszeiten lieferten analoge Ergebnisse. Die obige Annahme ist also nicht zutreffend. Der Polysulfidabbau durch Olefin wird von den Vulkanisationsbeschleunigern nicht beeinflusst.

Dagegen konnten wir uns überzeugen, dass die Beschleuniger

wie bei der Kautschukvulkanisation eine schnellere Verknüpfung des elementaren Schwefels mit dem zu vulkanisierenden Material vermitteln, d.h. die erste Phase der Schwefelung deutlich beeinflussen. Während beim Einsatz von 1 Grammatom Schwefel auf 2 Mole ungesättigtem Kohlenwasserstoff nach einer durchschnittlichen Reaktionsdauer von 4 Stunden beim unbeschleunigten Parallelversuch am Ende der Reaktion etwa die Hälfte des Schwefels wieder auskristallisiert, wird er in Anwesenheit der Vulkanisationsbeschleuniger entweder ganz oder doch in erhöhtem Masse gebunden. Auch in der beschleunigten ersten Schwefelungsphase haben die Polysulfide die gleiche Zusammensetzung R_2S_x (x=6-8) wie in den beschleunigerfreien Parallelversuchen.

Bei den drei Beschleunigerderivaten: Mercaptan, Disulfid und Zinkmercaptid besteht insofern eine Regelmässigkeit als ihre Wirkungsstärke im Sinne dieser Reihenfolge zunimmt. Die Wirksamkeit eines Beschleunigers ist aber ausserdem noch vom Schwefelungssubstrat abhängig, so wird z.B. die Schwefelung des Indens und Butylcyclohexens von Methylmercaptothiazol und Mercaptobenzothiazol stärker beschleunigt als die des Äthylcyclohexens.

Mit Ausnahme des Bis-(thiazolinyl-(2))-disulfids, dessen abweichendes Verhalten noch erörtert werden soll, zeichnen sich unsere Beschleunigerdisulfide durch besondere Reaktionsfähigkeit aus, d.h. sie sind nach den beschleunigten Schwefelungsprozessen praktisch völlig verschwunden. Als Umwandlungsprodukte finden wir die zugehörigen Mercaptane wieder, und zwar zu etwa 30-50 % der eingesetzten Disulfidmenge.

Sehr wesentlich ist unsere Feststellung, dass der Übergang von Beschleunigerdisulfid in das entsprechende Mercaptan nicht von der Schwefelungsreaktion abhängig ist, sondern schon in Abwesenheit des Schwefels bei 138°C mit dem Kohlenwasserstoff allein erfolgt. Von den zwei Möglichkeiten der Mercaptanbildung,

1) $$R\text{-}H + R'\text{-}S\text{-}S\text{-}R' \longrightarrow R'\text{-}SH + R\text{-}S\text{-}R'$$

2) $$2\ R\text{-}H + R'\text{-}S\text{-}S\text{-}R' \longrightarrow 2\ R'\text{-}SH + 2\ R\text{-}$$

bzw. $$R_mH_n + R'\text{-}S\text{-}S\text{-}R' \longrightarrow 2\ R'\text{-}SH + R_mH_{n-2}$$

wobei entweder die äquivalente Menge eines genischten Thioäthers entstehen müsste oder das Olefin lediglich dehydriert wird, scheidet die erstere aus, da zusammen 90-97 % der eingesetzten Disulfidmenge als Mercaptan und nicht umgesetztes Disulfid wieder gefunden werden. Die Reaktion verläuft also nach Gl. 2 unter Dehydrierung des Kohlenwasserstoffes.

Die Wirkungsweise der Beschleunigerdisulfide im Vulkanisationsprozess wird jetzt ohne weiteres verständlich:
Die Disulfide unterliegen einer Spaltung in R-S- Bruchstücke, welche dem zu schwefelnden Material Wasserstoff entreissen. Die dadurch aus dem Substrat entstehenden Radikale reagieren dann schneller mit dem Schwefel als das unveränderte Substrat selbst. Der Beschleunigungsvorgang entspricht somit den Gleichungen:

$$2\ R\text{-}H + R'\text{-}S\text{-}S\text{-}R' \longrightarrow 2\ R\text{-} + 2\ R'\text{-}SH$$

$$R\text{-} + S_8 \longrightarrow R\text{-}S_8\text{-}$$

Während bei den Beschleunigerdisulfiden nach der Schwefelungsreaktion das entsprechende Mercaptan zu fassen ist, kann umgekehrt bei den eingesetzten Mercaptobeschleunigern das Auftreten des zugehörigen Disulfides nicht beobachtet werden. Die Mercaptane sind jedoch nach dem Schwefelungsprozess nur zum Teil wieder unverändert zurückzuerhalten, der Rest wird vom Reaktionsgemisch gebunden: bereits mit einem Olefin allein vermögen nämlich diese Mercaptane zu reagieren. So wird nach 26 Stunden bei 138°C Mercaptobenzothiazol mit seiner SH-Gruppe an die Doppelbindung des Äthylcyclohexens angelagert, wobei ein gemischter Thioäther entsteht. Es ist als sehr wahrscheinlich zu betrachten, dass das Verschwinden der Mercaptobeschleuniger während der Schwefelung ausschliesslich dieser Thioätherbildung zuzuschreiben ist.

Die Bildung oder Anwesenheit eines solchen gemischten Thioäthers hat aber keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Olefinschwefelung, denn Mercaptobenzothiazol und Mercaptothiazolin lagern sich bei der Schwefelung an Äthylcyclohexen bzw. Butylcyclohexen an, ohne dass ein Beschleunigungseffekt ausgelöst wird. Das im folgenden noch besprochene Verhalten des Bis-(thiazolinyl-(2))-disulfids liefert hierfür noch einen weiteren Beweis.

Die Indifferenz der Thioäther im Schwefelungsprozess und die bisher unerwähnte Tatsache, dass die mit Mercaptanen beschleunigten Schwefelungen meist von einer deutlichen Schwefelwasserstoffentwicklung begleitet sind, während diese in den Vergleichsversuchen höchstens nur spurenweise erfolgt, lassen darauf schliessen, dass die Mercaptane erst durch eine Umwandlung in Disulfide Beschleunigereigenschaften erlangen. Es ist anzunehmen, dass die Mercaptane durch den Schwefel dehydriert werden. Da die Mercaptane ein geringeres Beschleunigungsvermögen als die Disulfide besitzen, vollzieht sich offenbar die intermediäre Disulfidbildung verhältnismässig langsam, während die Disulfide rasch umgesetzt werden. Somit entzieht sich diese Mercaptanumwandlung dem direkten Nachweis.

Der Beschleunigungsvorgang ist demzufolge nicht von der Einstellung eines Redox-Potentials zwischen Disulfid und Mercaptan abhängig, sondern steht nur mit dem Übergang: Disulfid $\longrightarrow$ Mercaptan im unmittelbaren Zusammenhang.

Die hieraus resultierende Schlussfolgerung, dass Mercaptane als solche für sich allein überhaupt keine Beschleuniger sind, steht scheinbar im Widerspruch zu ihrer sehr guten Verwendbarkeit im technischen Vulkanisationsprozess, den die Mercaptobeschleuniger sogar noch wirksamer zu beeinflussen vermögen als die Disulfide. Jedoch wird in der Praxis den Vulkanisationsmischungen unter anderem noch regelmässig Zinkoxyd zugesetzt, so dass in Wirklichkeit die Reaktionsweise der Zinkmercaptide in Betracht zu ziehen ist, welche in der Tat gegenüber den freien Mercaptanen ein erheblich gesteigertes Beschleunigungs-

vermögen aufweisen.

Auch bei unseren Modellversuchen erreichen wir durch Zinkmercaptide starke Beschleunigungseffekte. Im Verlaufe der Schwefelungen geht aus dem Zinksalz organisches Material in Lösung, der Zinkgehalt des Beschleunigerrückstandes ist durch das entstandene Zinksulfid erhöht. Die Zinksulfidbildung scheint den ersten Anstoss für eine Beschleunigerumwandlung zu geben. Das nach der Gleichung

$$R\text{-}S\text{-}Zn\text{-}S\text{-}R + S \longrightarrow R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + ZnS$$

zu erwartende Disulfid können wir aber, ebenso wie bei den Schwefelungsreaktionen, nicht nachweisen. An seiner Stelle erhalten wir das entsprechende Mercaptan, das Disulfid hat sich also sofort nach seiner Entstehung mit dem Substrat unter Mercaptanbildung umgesetzt. Auch die beschleunigende Wirkung des Zinkmercaptids kann daher mit dem intermediären Auftreten von Disulfid in Zusammenhang gebracht werden. Da aber die Zinkmercaptide ein noch besseres Beschleunigungsvermögen aufweisen als die Disulfide, muss das Zink noch einen zusätzlichen Einfluss ausüben - vielleicht durch die Neigung zur Komplexbildung - welcher jedoch im einzelnen noch nicht gedeutet werden kann.

Unter unseren Beschleunigerdisulfiden nimmt das Bis-(thiazolinyl-(2))-disulfid eine bemerkenswerte Ausnahmestellung ein, da es eine starke Tendenz besitzt, schon bei Raumtemperatur unter Schwefelabspaltung in den entsprechenden Thioäther, Bis-(thiazolinyl-(2))-sulfid, überzugehen. Der aus dem Disulfid abgespaltene Schwefel ist aber im Augenblick des Entstehens offenbar nicht "aktiviert", denn er zeichnet sich in Gegenwart eines Olefins keineswegs durch besondere Reaktionsfähigkeit aus. Wir können nach ca. 1/2-stdg. Einwirkung von Bis-(thiazolinyl-(2))-disulfid auf Butylcyclohexen bei 138°C rund zwei Drittel des abgespaltenen Schwefels in elementarer Form nachweisen.

Die erwähnte Ausnahmestellung des Bis-(thiazolinyl-(2))-di-

sulfids macht sich auch dahingehend bemerkbar, dass es die Äthylcyclohexenschwefelung praktisch nicht beschleunigt. Demzufolge ist auch der aus diesem Disulfid gebildete Thioäther ohne Einfluss.

Das Mercaptothiazolin besitzt beim gleichen Kohlenwasserstoff ein gutes Beschleunigungsvermögen, das wir nach unserer Auffassung dem Disulfid auf Grund seiner Spaltung in R-S- Reste und der damit verbundenen Dehydrierung des Substrates zuschreiben müssten, was aber mit der obigen Reaktionsweise des Bis-(thiazolinyl-(2))-disulfids nicht in Einklang zu bringen ist.

Den zwei verschiedenen Disulfidstrukturen gemäss

A) R-S-S-R und B) R-S(=S)-R

lassen sich nämlich auch verschiedene Reaktionsweisen der Disulfide annehmen. Dem im Schwefelungsprozess durch Dehydrierung von Mercaptothiazolin intermediär entstandenen Bis-(thiazolinyl-(2))-disulfid dürfte im Augenblick seines Entstehens wohl die Formel A mit einer entsprechenden Spaltungsfähigkeit in R-S- Reste und damit eine Beschleunigerwirkung zuzuschreiben sein. In langsamer Reaktion scheint aber ein Übergang zu Thiosulfoxyd B stattzufinden, welches mehr oder weniger leicht die Hälfte seines Schwefels abspaltet, was eine allgemeine Eigenschaft dieses Verbindungstyps ist.

Zum Schluss sei noch darauf hingewiesen, dass es von nicht geringem Interesse sein wird, zu untersuchen, wie weit unsere Ausführungen für die Gruppe der Thiurambeschleuniger Gültigkeit besitzen. Möglicherweise dürfte bei dieser Stoffklasse ein ähnlicher Beschleunigermechanismus eine Rolle spielen, wie der hier beschriebene.